

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUS DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>99089 WO/HB</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 09193</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/09/1999</b>
Anmelder  <b>CHEMETALL GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES  
IPK 7 C23C22/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 860 455 A (HANSEN HANS ET AL) 14. Januar 1975 (1975-01-14)	1-3,7
A	Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 35 Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 8 Tabelle 1	5,6
Y	US 2 375 468 A (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8. Mai 1945 (1945-05-08) das ganze Dokument	1-3,7
A	EP 0 711 849 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15. Mai 1996 (1996-05-15) das ganze Dokument	1-7
A	US 3 450 578 A (SIEMUND GUENTER ET AL) 17. Juni 1969 (1969-06-17) das ganze Dokument	1-7
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGELEGENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 042 631 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 30. Dezember 1981 (1981-12-30) das ganze Dokument -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09193

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3860455	A	14-01-1975	NONE	
US 2375468	A	08-05-1945	NONE	
EP 0711849	A	15-05-1996	DE 4440300 A AT 162232 T DE 59501279 D DK 711849 T ES 2112593 T	15-05-1996 15-01-1998 19-02-1998 16-03-1998 01-04-1998
US 3450578	A	17-06-1969	CH 446004 A DK 119240 B FR 1403267 A SE 302071 B BE 650335 A DE 1246356 B	31-10-1967 30-11-1970 29-10-1965 01-07-1968 03-11-1964
EP 0042631	A	30-12-1981	DE 3023479 A DE 3166907 D ES 502507 D ES 8305052 A GB 2078788 A, B IT 1137254 B PT 73117 A, B	14-01-1982 06-12-1984 16-04-1983 16-06-1983 13-01-1982 03-09-1986 01-07-1981

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 29 June 2001 (29.06.01)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/09193	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 99089 WO/HB
<b>International filing date (day/month/year)</b> 20 September 2000 (20.09.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 30 September 1999 (30.09.99)
<b>Applicant</b> NITTEL, Klaus-Dieter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
18 April 2001 (18.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 15 JAN 2002

WIPO

PCT

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99089 WO/HB	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09193	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C22/18		
Anmelder CHEMETALL GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  18/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  11.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Thanos, I  Tel. Nr. +49 89 2399 8462 

**I. Grundlag des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-8                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-7                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,             Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09193

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	7
	Nein: Ansprüche	1-6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Zitierte Dokumente:

- D1: US-A-3 860 455 (HANSEN HANS ET AL) 14. Januar 1975 (1975-01-14)
- D2: US-A-2 375 468 (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8. Mai 1945 (1945-05-08)
- D3: EP-A-0 711 849 (METALLGESELLSCHAFT AG) 15. Mai 1996 (1996-05-15)
- D4: US-A-3 450 578 (SIEMUND GUENTER ET AL) 17. Juni 1969 (1969-06-17)

Erklärungen:

1.

Die Erfindung zielt auf die Manganphosphatierung von Eisen-, bzw Stahloberflächen zur

- a) Verbesserung ihrer Gleiteigenschaften und/oder
  - b) Erhöhung des Korrosionsschutzes
- ab.

2.

Betreff: Aspekt 1.a) (oben)

Die Steuerung des Verhältnisses S ( $S = \text{Verhältnis von freiem } P_2O_5 \text{ zu Gesamt } P_2O_5$ ) zur Bildung von gleichmäßigen, feinkristallinen Schichten in Verbindung mit der Verwendung eines Oxidationsmittels wie Nitroguanidin zur Beschleunigung der Schichtbildung auf die zu behandelnde Oberfläche ist aus dem Dokument D4 bekannt (Spalte 2, Zeilen 20-57). D4 beschreibt jedoch Maßnahmen zur Bildung von sehr dünnen Manganphosphatschichten (D4, Sp. 1, Z. 16-22); die Konzentration der verwendeten kondensierten Phosphaten ist deshalb relativ niedrig und liegt weit unter der 25 g/l-Grenze, definiert in Anspruch 1 der Anmeldung. Die Herstellung dickerer Schichten auf die Oberfläche von gleitenden Bauteilen ohne allerdings die Verwendung

von Guanidin in den Beschichtungsbädern ist aus D3 bekannt (vgl. D3 Spalte 3, Z. 45 bis Sp. 4, Z. 29).

3.

Betreff: Aspekt 1.b) (oben)

Das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 könnte so ausgelegt werden als ob es primär den Korrosionsschutz von Eisensubstraten durch betreffe. Die Bildung von verhältnismäßig dicken Beschichtungen anhand der Verwendung von Manganphosphatierungslösungen wird in einem solchen Fall im Dokument D1 beschrieben. Durch Steuerung der Punktzahl der freien Säure und des S-Wertes kondensierter Phosphate werden optimal Beschichtungsergebnisse erreicht (Spalte 1, Z. 54 bis Sp. 2, Z. 52 und Sp. 4, Z. 2-8). Weitere Badzusätze (Nickelionen, Mangancarbonat, verschiedene Oxidationsmittel zur Kontrolle des freien Fe(II) und Komplexbildner) dienen zur Optimierung der Ergebnisse (Sp. 1, Z. 34-39, Sp. 2, Z. 52-64 und Sp. 3, Z. 34-56; diesbezüglich vgl. auch D3, Zusammenfassung und Spalte 3, Z. 45 bis Sp. 4, Z. 29). Als sehr effektives Oxidationsmittel zur Beschleunigung der Schichtbildung aus Manganphosphatierungsbädern gilt Nitroguanidin (vgl. D2, Seite 1, Z. 9-15 und 48-51). Auch wenn in den Entgegenhaltungen D1 und D2 der Effekt von Guanidin auf die Kontrolle der Schichtrauheit bei Manganphosphatieren nicht erörtert wird (was die Neuheit der Gegenstände der Ansprüche 1-6 begründet; Art. 33(2), PCT), gilt, angesichts der Lehre der Dokumente D1 und D2, die Zugabe von Guanidin als geeignetes Oxidationsmittel in Manganphosphatierungsbädern zur Bildung von Schutzschichten (u.a. gegen Korrosion) auf Stahloberflächen als naheliegend. Der Gegenstand der Verfahrensansprüche 1-7 mangelt in seiner weitesten Auslegungsform an erfinderischer Tätigkeit (Art. 33(3), PCT). Die Anmelderin erläuterte in einem Zwischenschreiben den angeblichen Wirkungsmechanismus von Nitroguanidin bei der Phosphatierung von Stahloberflächen. Die ausschlaggebenden Erklärungen mögen in den Dokumenten D1 bis D4 nicht in der gleichen Form dargelegt sein. Es sei jedoch nicht zu übersehen, daß die bevorzugte Menge des verwendeten Nitroguanidins (NG) in Beispiel 2 des Dokuments D2 (2%, entsprechend 2 g/L NG) im bevorzugten Bereich entsprechend der Lehre der Anmeldung liegt. Unabhängig von theoretischen Überlegungen wird der Fachmann dahingehend angeregt, Nitroguanidin als wirkungsvolles Hilfsmittel für Phosphatierungsbäder zur Phosphatierung (auch zur

Manganphosphatierung) von Stahlblechen in wohldefinierten Konzentrationen zu gebrauchen.

### 3.1

Ein Hinweis auf die rasche Herstellung von Phosphatierschichten mit dauerhaft hochqualitativen Gleiteigenschaften von Stahlwerkstücken, die bei Normalbetrieb einer gleitenden Reibung ausgesetzt und mit Manganphosphatschichten versehen sind, findet man jedoch nicht in den o.g. Dokumenten D1-D3. D4 deutet auf die Verwendung von Nitroguanidin zur Manganphosphatierung derartiger Werkstücke hin; das Mittel der Wahl sollte jedoch Nitrat sein (D4, Spalte 1, Z. 31-36 und Sp. 2, Z. 39-57). Der Gegenstand des Anspruchs 7 erfüllt daher die Erfordernisse des Art. 33(3), PCT.

### 4.

Die Bedeutung und die Ermittlungsmethode des S-Werts kondensierter Phosphate und der Punktzahl der Frei- und Gesamtsäure sind aus dem Wortlaut des unabhängigen Anspruchs 1 nicht klar zu verstehen (Art. 6, PCT).

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/0881840

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99089 WO/HB	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09193	International filing date (day/month/year) 20 September 2000 (20.09.00)	Priority date (day/month/year) 30 September 1999 (30.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 22/18		
Applicant CHEMETALL GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>                    </u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 April 2001 (18.04.01)	Date of completion of this report 11 January 2002 (11.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09193

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-8, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/09193

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	7	YES
	Claims	1-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### Citations:

- D1: US-A-3 860 455 (HANSEN HANS ET AL) 14 January 1975 (1975-01-14)
- D2: US-A-2 375 468 (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8 May 1945 (1945-05-08)
- D3: EP-A-0 711 849 (METALLGESELLSCHAFT AG) 15 May 1996 (1996-05-15)
- D4: US-A-3 450 578 (SIEMUND GUENTER ET AL) 17 June 1969 (1969-06-17)

#### Explanations:

1.

The aim of the invention is the manganese phosphatization of iron and steel surfaces in order to

- a) improve their glide properties and/or
- b) increase their corrosion resistance.

2.

With reference to point 1.a) (above)

The control of the S ratio ( $S$  = the ratio of free P2O5 to total P2O5) in order to form uniform, compact grained layers is known from D4 (column 2, lines 20-57) in conjunction with the use of an oxidizing agent such as nitroguanidine in order to accelerate the formation of layers on the surface to be treated. However, D4 describes measures for forming very thin manganese phosphate layers (D4, column 1, lines 16-22); the concentration of the condensed phosphates used is therefore relatively low and far below the 25 g/l threshold defined in Claim 1 of the application. D3 discloses the production of thicker layers on the surface of sliding components, although without the use of guanidine in the coating baths (cf. D3, column 3, line 45 to column 4, line 29).

3.

With reference to point 1.b) (above)

The method according to Claims 1 to 6 could be construed as pertaining primarily to the corrosion resistance of iron substrates. The formation of relatively thick coatings by using manganese phosphatization solutions is described in such a case in D1. Optimal coating results are achieved by controlling the free acid numbers and the S value of condensed phosphates (column 1, line 54 to column 2, line 52 and column 4, lines 2-8). Further bath additives (nickel ions, manganese carbonate, and various oxidizing agents for regulating the free Fe(II) and complex builders) serve to optimize the results (column 1, lines 34-39, column 2, lines 52-64 and column 3, lines 34-56; see also D3, abstract and column 3, line 45 to column 4, line 29). Nitroguanidine is regarded as a very effective oxidizing agent for accelerating the formation of layers from manganese phosphatization baths (cf. D2,

page 1, lines 9-15 and 48-51). Even though D1 and D2 do not describe the effect of guanidine on the control of the layer roughness in manganese phosphatization (which forms the basis for the novelty of the subject matter of Claims 1-6; PCT Article 33(2)), in light of the teaching of D1 and D2, the addition of guanidine as a suitable oxidizing agent to manganese phosphatization baths in order to form protective layers (to prevent corrosion, *inter alia*) on steel surfaces is regarded as obvious. The subject matter of Claims 1-7, in its broadest interpretation, lacks inventive step (PCT Article 33(3)). In an intermediate letter, the applicant described the supposed working mechanism of nitroguanidine in the phosphatization of steel surfaces. It is possible that the pertinent explanations are presented in a different form in D1 to D4. However, it cannot be overlooked that the preferred quantity of nitroguanidine (NG) used in Example 2 of D2 (2%, corresponding to 2 g/L of NG) lies within the preferred range according to the teaching of the application. Independent of theoretical considerations, it is suggested to a person skilled in the art to use nitroguanidine as an effective auxiliary agent in phosphatizing baths for the phosphatizing (as well as for manganese phosphatizing) of steel sheets in well-defined concentrations.

### 3.1

Documents D1-D3, cited above, make no reference to the rapid production of phosphatized layers having lasting high-quality glide properties in steel workpieces that are subject to sliding friction in the course of normal operation and to which manganese phosphate layers have been applied. D4 refers to the use of nitroguanidine for the manganese phosphatization of such workpieces, but the



agent of choice is indicated as nitrate (D4, column 1, lines 31-36 and column 2, lines 39-57). Therefore the subject of Claim 7 meets the requirements of PCT Article 33(3).

4.

Neither the significance of nor the method for measuring the S value of condensed phosphates and the free and total acid numbers is clear from the wording of independent Claim 1 (PCT Article 6).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/23638 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 22/18

SEIFERT, Detlev [DE/DE]; Akazienweg 20, 64839 Münster (DE). STICKLER, Ralf [DE/DE]; Torgasse 11, 63796 Kahl am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09193

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. September 2000 (20.09.2000)

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, 53839 Troisdorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 232.7 30. September 1999 (30.09.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITTEL, Klaus-Dieter [DE/DE]; Raabestrasse 8, 60431 Frankfurt am Main (DE).

(54) Title: METHOD FOR APPLYING MANGANESE PHOSPHATE LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON MANGANPHOSPHATSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying manganese phosphate layers on iron or steel surfaces. The aim of the invention is to produce a manganese phosphate layer with a minimum thickness of 2  $\mu\text{m}$  and an average surface roughness ( $R_z$ ) of 2.5  $\mu\text{m}$  measured after drying. To this end, a phosphatizing solution is used that contains 0.2 to 4 g/l ferrous ions, 10 to 25 g/l manganese ions, 25 to 50 g/l phosphate ions (calculated as  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 to 35 g/l nitrate ions, 0.5 to 5 g/l nitroguanidine, and that has 7 to 24 free acid points, 50 to 140 total acid points and an S value of 0.2 to 1. The phosphatization solution preferably contains 0.5 to 2 g/l nitroguanidine and maximally 2.5 g/l ferrous ions and additionally 0.2 to 4 g/l nickel ions or 0.2 to 4 g/l magnesium ions. The inventive method is especially applied to work pieces that are subject to a sliding friction.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen bringt man zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von 2  $\mu\text{m}$  und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe ( $R_z$ ) von 2,5  $\mu\text{m}$  - gemessen nach dem Trocknen - Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung, die 0,2 bis 4 g/l Eisen (II) - Ionen, 10 bis 25 g/l Manganionen, 25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 bis 35 g/l Nitrationen, 0,5 bis 5 g/l Nitroguanidin enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist. Vorzugsweise enthält die Phosphatierungslösung 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin und maximal 2,5 g/l Eisen (II) - Ionen sowie zusätzlich 0,2 bis 4 g/l Nickelionen oder 0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen. Das Verfahren findet insbesondere Anwendung auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind.

WO 01/23638 A1

## Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) – Ionen, sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie dessen Anwendung auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind.

Für verschiedene Anwendungszwecke, z.B. die Verminderung der Reibung aufeinander gleitender Metallflächen oder die Erleichterung der Kaltumformung von Metallen, haben sich Manganphosphatschichten wegen ihrer hohen mechanischen Beständigkeit gut bewährt. Mit den anfänglich gebräuchlichen Manganphosphatlösungen erhielt man jedoch verhältnismäßig dicke, grobkristalline Schichten, die insbesondere dann nachteilig sind, wenn feinmechanische Teile behandelt werden sollen. Mit dem Ziel, dünne feinkristalline Manganphosphatschichten zu erzeugen, sind daher zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden. So ist es beispielsweise bekannt, durch Zusatz von kondensierten Phosphaten eine Verfeinerung der Phosphatschicht zu erhalten. Phosphatierungslösungen auf Basis Manganphosphat werden jedoch im allgemeinen bei hohen Temperaturen eingesetzt, so daß infolge der bei hohen Temperaturen beträchtlichen Hydrolyse die Wirksamkeit der kondensierten Phosphate schnell nachläßt bzw. ständig kondensiertes Phosphat nachdosiert werden muß.

Einen anderen Weg beschreibt die deutsche Auslegeschrift 1109 484, um zu feinkörnigen Phosphatschichten zu gelangen. Danach werden nitrathaltige Phosphatlösungen eingesetzt, bei denen die Nitratmenge die Phosphatmenge übersteigt. Die Lösungen sollen ein Verhältnis von Nitrat zu Phosphat von etwa (1,5 bis 4,5): 1 aufweisen. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen die beabsichtigte Wirkung nicht erzielt wird.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem gezielt mit einem überhöhten Anteil an Freier Säure der Phosphatierungslösung gearbeitet wird, um besonders dünne Schichten zu erzeugen (DE-C-1246356). Diese Schichten sind jedoch wegen ihres niedrigen Flächengewichts nur für Spezialfälle praktisch anwendbar.

Schließlich ist es bekannt, einer Phosphatierungslösung auf Basis Manganphosphat bzw. Mangan-Eisenphosphat, bei der die Konzentrationen hinsichtlich Mangan-, Eisen (II) -, Phosphat- und Nitrat-Ionen innerhalb bestimmter Grenzen liegen, mehr Freies  $P_2O_5$  im Verhältnis zum Gesamt  $P_2O_5$  zuzuführen als dem Phosphatierungsgleichgewicht in der arbeitenden Phosphatierungslösung entspricht. Durch die vorgenannte Maßnahme soll als Vorteil erzielt werden, daß eine deutliche Verminderung des bei der Phosphatierung gebildeten Schlammes und eine Herabsetzung der zur Erzeugung einer bestimmten Überzugsmenge erforderlichen Chemikalien erzielt wird (DE-B-22 13781).

Den bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß Manganphosphatschichten mit beträchtlichen Rauhtiefen entstehen. Der Grund ist darin zu sehen, daß der Beizangriff bei Manganphosphat-Systemen bereits von Beginn an stark ist und nach äußerst kurzer Einwirkungszeit zu einem punktförmigen Metallabtrag führt. Demgegenüber setzt die Schichtausbildung – verglichen mit Zinkphosphat-Systemen – vergleichsweise verzögert ein. Starker Beizangriff und verzögerte Schichtausbildung sind optisch durch eine starke Gasentwicklung von längerer Dauer, der sogenannten Gaszeit, erkennbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, daß zu Manganphosphatschichten mit möglichst geringer Rauhtiefe führt, deren Schichtdicke dennoch im mittleren bis hohen Bereich liegt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von 2,5  $\mu m$  und

einer gemittelten maximalen Rauhtiefe ( $R_z$ ) von  $2,5 \mu\text{m}$  – gemessen nach dem Trocknen – mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,2 bis 4 g/l Eisen (II)-Ionen  
10 bis 25 g/l Manganionen  
25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  
3 bis 35 g/l Nitrationen  
0,5 bis 5 g/l Nitroguanidin

enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.

Die gemittelte Rauhtiefe ist gemäß DIN 4768, Blatt 1 definiert und stellt das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinander grenzender, gleichlanger Einzelmeßstrecken entsprechend

$$R_z = 0,2 (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

dar.

Der beanspruchte Maximalwert von  $2,5 \mu\text{m}$  bezieht sich allein auf die Rauhtiefe der Manganphosphatschicht und läßt die Tiefe der unbehandelten Metalloberfläche unberücksichtigt.

Die vorstehend genannte Gesamtpunktezahl wird in an sich bekannter Weise ermittelt, indem 10 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot filtriert werden. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml 0,1 n Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezahl. Andere für die Titration geeignete Indikatoren sind Thymolphthalein und ortho-Kresolphthalein.

In ähnlicher Weise werden die Freien Säuren-Punkte bestimmt, wobei als Indikator Dimethylgelb verwendet wird und bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert wird. Zuvor werden störende Metallionen durch Zugabe von Hexacyanoferrat (II) – oder Hexacyanocobaltat (III) – Ionen beseitigt. Der S-Wert ist als Verhältnis von Freiem  $P_2O_5$  zu Gesamt  $P_2O_5$  definiert. (Näheres ist bei W. Rausch, „Die Phosphatierung von Metallen“, Eugen G. Leuze Verlag, Stuttgart 1974, Seiten 273 ff, ausgeführt)

Zwar ist es aus der GB-A-510684 bekannt, Manganphosphatschichten mit Hilfe von Phosphatierungslösungen zu erzeugen, die neben zahlreichen anderen Oxidationsmitteln auch Nitroguanidin enthalten können. Jedoch ist aus den Angaben zur Punktezahl an Freier Säure und Gesamtsäure errechenbar, daß die Phosphatierungslösungen erheblich geringere Konzentrationen an phosphatierungswirksamen Komponenten enthalten und – entsprechend dem mit dem bekannten Verfahren verfolgten Ziel, die Korrosionsbeständigkeit von Metallen zu verbessern – Schichten mit sehr geringem Schichtgewicht entstehen lassen. Einen irgendwie gearteten Hinweis auf die Rauhtiefe der Phosphatschicht enthält die Patentschrift nicht.

Die zur Konzeption der vorliegenden Erfindung durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Einsatz von Nitrat als Beschleuniger, das infolge der gebräuchlichen hohen Phosphatertemperaturen autokatalytisch Nitrit bildet, oder bei Einsatz von Nitrit oder Chlorat wegen des fehlenden Eisen (II) – Gehaltes die Schichtausbildung gestört ist bzw. Schichten mit nur sehr geringem Schichtgewicht bzw. sehr geringer Schichtdicke gebildet werden. Demgegenüber ermöglicht der Einsatz von Nitroguanidin die Eisen (II) – Konzentration unterhalb bestimmter Grenzen zu halten, ohne daß eine unerwünschte starke Absenkung des für die Ausbildung einer qualitativ hochwertigen Schicht erforderlichen Eisen (II) – Gehaltes erfolgt.

Zur Unterstützung der Oxidation von Eisen (II) kann in die Phosphatierungslösung sauerstoffhaltiges Gas, zum Beispiel Druckluft, eingeblasen werden. Auch können

Eisen (II) oxidierende Substanzen, vorzugsweise Kaliumpermanganat, zugegeben werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß eine Eisen (II) – Konzentration von 0,2 g/l keinesfalls unterschritten wird. Anderenfalls wird das gewünschte Schichtgewicht nicht erzielt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält. Hierfür sind insbesondere Kostengründe maßgebend.

Weiterhin ist es von Vorteil, die Konzentration an Eisen (II) – Ionen in der Phosphatierungslösung auf maximal 2,5 g/l einzustellen. Hierdurch wird erreicht, daß auch bei schwierig zu phosphatierenden Werkstücken mit Sicherheit feinkristalline Schichten mit geringer Rauhtiefe entstehen.

Sofern Werkstücke mit Stahloberflächen phosphatiert werden sollen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, der Phosphatierungslösung Komplexbildner zur Komplexierung der Legierungsbestandteile des Stahles zuzusetzen. Ein derartiger Legierungsbestandteil ist insbesondere Chrom. Als Komplexbildner sind zum Beispiel Weinsäure, insbesondere aber Zitronensäure geeignet. Durch den Zusatz von Komplexbildnern werden die Bestandteile des Stahles, die eine Beeinträchtigung der Schichtqualität zur Folge haben können, abgefangen.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich

0,2 bis 4 g/l Nickelionen

oder

0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthalten.

Durch diese Zusätze wird eine Vergleichmäßigung des Beizangriffes auf die zu behandelnde Metalloberfläche und dadurch bedingt eine stärkere Haftung der Phosphatschicht erzielt. Außerdem wird das Aussehen der Phosphatschicht infolge der im allgemeinen erwünschten Dunkelfärbung verbessert. Der Gehalt an Magnesiumionen wirkt sich zudem verbrauchsmindernd hinsichtlich des gesamten Chemikalienverbrauchs aus.

Schließlich ist es zweckmäßig die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird.

Der Kontakt der Werkstücke mit der Phosphatierungslösung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 95° C.

Die Werkstücke können mit der Phosphatierungslösung in beliebiger Weise in Kontakt gebracht werden, bevorzugt ist die Tauchbehandlung. Als Behandlungsdauer sind im allgemeinen 1 bis 15 min angemessen.

In der Regel ist es erforderlich, die Werkstücke vor der Phosphatierung zu reinigen. Hierzu dienen saure, neutrale oder alkalische Reiniger. Im allgemeinen wird zwischen der Reinigung der Werkstücke und der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Insbesondere nach einer Behandlung mit Alkalien und Säuren sollten die Werkstücke in einer wäßrigen Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült werden, um bei der anschließenden Phosphatierung die Ausbildung besonders gleichmäßiger feinkristalliner Schichten zu fördern.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von im allgemeinen 5 bis 30 g/m<sup>2</sup> erzielt.



Die mit der Erfindung erzeugten Phosphatschichten können in an sich bekannter Weise lackiert oder mit Kunststoffüberzügen versehen werden. In Verbindung mit Korrosionsschutzölen dienen sie zur Erhöhung der Rostbeständigkeit. Der Hauptanwendungsfall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch in der Behandlung von Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Achsen, Getriebeteile und Kolben von Verbrennungsmotoren und Kompressoren.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, Manganphosphatschichten mit mittleren bis hohen Schichtdicken zu erzeugen, die dennoch eine nur sehr geringe gemittelte Rauhtiefe aufweisen. Sie liegt um ca. 30 bis 50% unter den bisher üblicherweise erhaltenen Werten. Infolge der geringen Rauhtiefe ist bei Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind, der Reibungswiderstand erheblich reduziert. Die Verkürzung der sogenannten Gaszeit auf etwa die Hälfte des bisher Üblichen zeigt, daß die Dauer des Beizangriffes der Phosphatierungslösung und damit der Metallabtrag vom Werkstück erheblich herabgesetzt wird. Es wird angenommen, daß der Gehalt der Phosphatierungslösung an Nitroguanidin zu einer gewissen Passivierung der Metalloberfläche führt, die jedoch einen reduzierten Beizangriff zuläßt bzw. eine früher einsetzende Schichtausbildung bewirkt.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel:

Tassenstößel aus Stahl wurden zunächst mit einem stark alkalischen, wässrigen Reiniger im Tauchen entfettet, anschließend mit Wasser gespült, danach in einer Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült und schließlich in einer Phosphatierungslösung von 80 °C für die Dauer von zehn Minuten im Tauchen phosphatiert.

Die Phosphatierungslösung enthielt

11,8 g/l Mangan,  
0,5 g/l Nickel,  
1 g/l Eisen (II),  
36 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ ),  
4,6 g/l Nitrat und  
0,36 g/l Citrat (berechnet als Citronensäure).

Die Gesamtpunktezah der Phosphatierungslösung betrug 80, die Punktezah der Freien Säure 11 (gemessen mit 60 g Konzentrat pro 1 l Wasser). Zur Bestimmung der Gesamtsäurepunktezah und der Freien Säure-Punktezah wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Zum Ansatz der Phosphatierungslösung diente ein Konzentrat, das 6,45 Gew.-% Mangan, 0,28 Gew.-% Nickel, 0,05 Gew.-% Eisen (II), 19,8 Gew.-%  $P_2O_5$ , 2,5 Gew.-% Nitrat und 0,2 Gew.-% Citronensäure enthielt, in einer Menge von 183 g, das auf einen Liter mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt wurde.

Es wurden feinkristalline Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von 7 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke von 3 bis 4 µm, und einer gemittelten Rauhtiefe  $R_z$  von 1,3 bis 2,4 µm erhalten. Die Gaszeit betrug 2 bis 3 Minuten.

In einem Vergleichsversuch wurde unter identischen Bedingungen mit der obigen Phosphatierungslösung, die jedoch kein Nitroguanidin enthielt, gearbeitet. Es entstanden Phosphatschichten, die zwar ebenfalls feinkristallin waren, jedoch eine gemittelte Rauhtiefe  $R_z$  von 5 bis 6 µm aufwiesen. Das Schichtgewicht lag bei 6 g/m<sup>2</sup>. Die Gaszeit betrug 6 bis 10 Minuten.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) – Ionen sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindest-dicke von 2µm und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe ( $R_z$ ) von 2,5 µm gemessen nach dem Trocknen – mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die
  - 0,2 bis 4 g/l Eisen (II) – Ionen
  - 10 bis 25 g/l Manganionen
  - 25 bis 50 g/l Phosphationen (ber. als  $P_2O_5$ )
  - 3 bis 35 g/l Nitrationen
  - 0,5 bis 5 g/l Nitroguanidinenthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die maximal 2,5 g/l Eisen (II) – Ionen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die im Falle der

Behandlung von Stahl einen Komplexbildner für die Legierungsbestandteile des Stahls, vorzugsweise Zitronensäure, enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich

0,2 bis 4 g/l Nickelionen

oder

0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung, wie Achsen, Getriebeteile, Motorkolben, ausgesetzt sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT 00/09193

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C22/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 860 455 A (HANSEN HANS ET AL) 14 January 1975 (1975-01-14)	1-3,7
A	column 1, line 5 - line 35 column 2, line 5 - column 3, line 7 column 4, line 2 - line 8 table 1	5,6
Y	US 2 375 468 A (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8 May 1945 (1945-05-08) the whole document	1-3,7
A	EP 0 711 849 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15 May 1996 (1996-05-15) the whole document	1-7
A	US 3 450 578 A (SIEMUND GUENTER ET AL) 17 June 1969 (1969-06-17) the whole document	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2001

Date of mailing of the international search report

16/02/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

EP 00/09193

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 042 631 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 30 December 1981 (1981-12-30) the whole document -----</p>	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

P 00/09193

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3860455	A	14-01-1975	NONE	
US 2375468	A	08-05-1945	NONE	
EP 0711849	A	15-05-1996	DE 4440300 A AT 162232 T DE 59501279 D DK 711849 T ES 2112593 T	15-05-1996 15-01-1998 19-02-1998 16-03-1998 01-04-1998
US 3450578	A	17-06-1969	CH 446004 A DK 119240 B FR 1403267 A SE 302071 B BE 650335 A DE 1246356 B	31-10-1967 30-11-1970 29-10-1965 01-07-1968 03-11-1964
EP 0042631	A	30-12-1981	DE 3023479 A DE 3166907 D ES 502507 D ES 8305052 A GB 2078788 A,B IT 1137254 B PT 73117 A,B	14-01-1982 06-12-1984 16-04-1983 16-06-1983 13-01-1982 03-09-1986 01-07-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

EP 00/09193

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C22/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 860 455 A (HANSEN HANS ET AL) 14. Januar 1975 (1975-01-14)	1-3,7
A	Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 35 Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 8 Tabelle 1	5,6
Y	US 2 375 468 A (CLIFFORD, W.J. E.A.) 8. Mai 1945 (1945-05-08) das ganze Dokument	1-3,7
A	EP 0 711 849 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15. Mai 1996 (1996-05-15) das ganze Dokument	1-7
A	US 3 450 578 A (SIEMUND GUENTER ET AL) 17. Juni 1969 (1969-06-17) das ganze Dokument	1-7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/09193

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 042 631 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 30. Dezember 1981 (1981-12-30) das ganze Dokument -----</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 00/09193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3860455 A	14-01-1975	KEINE	
US 2375468 A	08-05-1945	KEINE	
EP 0711849 A	15-05-1996	DE 4440300 A AT 162232 T DE 59501279 D DK 711849 T ES 2112593 T	15-05-1996 15-01-1998 19-02-1998 16-03-1998 01-04-1998
US 3450578 A	17-06-1969	CH 446004 A DK 119240 B FR 1403267 A SE 302071 B BE 650335 A DE 1246356 B	31-10-1967 30-11-1970 29-10-1965 01-07-1968 03-11-1964
EP 0042631 A	30-12-1981	DE 3023479 A DE 3166907 D ES 502507 D ES 8305052 A GB 2078788 A,B IT 1137254 B PT 73117 A,B	14-01-1982 06-12-1984 16-04-1983 16-06-1983 13-01-1982 03-09-1986 01-07-1981